

9506 食塩結晶表面の防湿に関する研究

助成研究者：新藤 斎 (中央大学 理工学部)

共同研究者：大橋 盛雄 (中央大学)

近藤 精一 (中央大学)

大気中で食塩結晶の表面を原子間力顕微鏡(AFM)を用いて観察すると単原子層のステップが自然に動くのが観察される。湿度を制御しながらステップの移動速度を測ると、常温では湿度52%から移動が観察され、図1のように、湿度60%位から速度の急上昇が起こる。食塩粉末に対する水の吸着等温線との比較により、吸着水の状態について図2のようなモデルが考えられる。

水蒸気圧が低いとき、水は単分子吸着の状態、イオンの移動には関与しない。水蒸気圧が上昇し、2次元凝縮が起こると、その領域内で水和したイオンの移動が始まる。領域がつながるとイオンの移動距離は急速に増大する。さらに蒸気圧を上げると3次元的な凝縮が起こると考えられる。

AFM探針を表面の一箇所に固定すると毛管凝縮により塩水が集まり、これを利用して食塩の小丘を作ることができる。食塩の場合、放置すると小丘は自然消滅するが、格子エネルギーの大きなNaFについては小丘が結晶性を保ちながら自発的に成長する。

水の中での食塩結晶の成長の過程を観察したところ、安定な中性ステップの交点で成長が遅れ凹入部を形成していく様子が観測された。

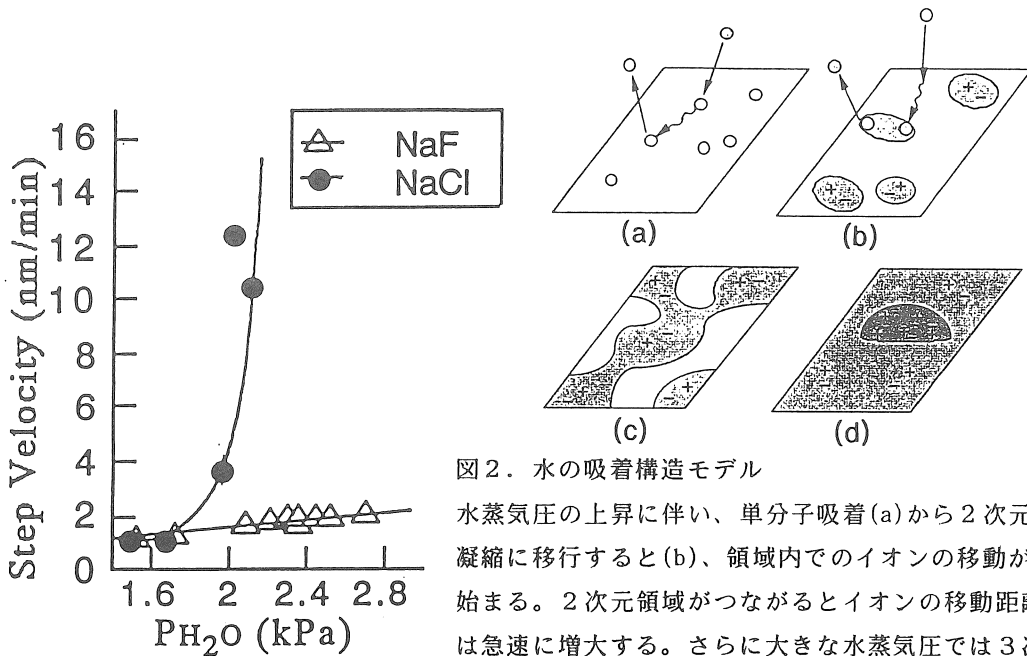


図2. 水の吸着構造モデル
水蒸気圧の上昇に伴い、単分子吸着(a)から2次元凝縮に移行すると(b)、領域内でのイオンの移動が始まる。2次元領域がつながるとイオンの移動距離は急速に増大する。さらに大きな水蒸気圧では3次元的な凝縮が起こる。

図1. ステップ移動速度の湿度依存性

9506 食塩結晶表面の防湿に関する研究

助成研究者：新藤 斎 (中央大学 理工学部)

共同研究者：大橋 盛雄 (中央大学)

近藤 精一 (中央大学)

1. 研究目的

食塩をはじめとするアルカリハライド結晶は分光計測用部品や発光素子として、また、結晶薄膜のエピタキシャル成長のための基板等にも利用されている。これらの応用において、結晶の外形が変わらないということが重要である。結晶形を崩す第一の原因は空気中の水分である。どのように環境を整えれば表面形状の劣化を防げるのだろうか。

さらさらの食塩がしけて固まってしまうのはどこの家庭でも経験するトラブルだが、塩の製造、販売業者にとっては死活問題である。なぜ、どのように結晶を構成するイオンが組み替ってしまうのだろうか。

こんな疑問に答えるため、理学的なアプローチができないかと考えたのが本研究の発端である。結晶の形が変わるのも、粒子がくっつくのも、突き詰めてみれば表面におけるイオンの移動である。この過程が明らかになれば、防湿対策、結晶形状制御などが見通しよく行えそうである。前年度までに明らかになったことは文献(1-7)を参照して頂きたい。

2. 研究方法

結晶表面での原子の組み替えを調べる方法として、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy: AFM) を用いた。この方法の詳細は文献(8, 9)に譲るが、簡単にいって表面を針先で直接接触り、原子レベルの凹凸を検出する方法である。電子顕微鏡などの場合と異なって試料表面の前処理を必要としないこと、数秒ごとに1画面のデータが得られることなどにより、表面状態の変化を実時間で追跡することができる。また、原子レベルの表面分析でしばしば必要とされる高真空も不要である。大気中や溶液中などで測定できるため、実用条件に近い環境での測定ができるという利点も大きい。

3. 研究結果と考察

3. 1 原子層ステップの移動と表面吸着水

原子層ステップが移動する向きや速度が線張力に影響されることは既に報告した。しか

し、速度に決定的な影響を与えるものは湿度である。Fig. 1はNaCl, NaFの(100)面の上で直線的なステップが移動する速度を湿度に対してプロットしたものである。299Kでの飽和水蒸気圧は3.26kPaである。NaCl上でステップの動きが見られるのは水蒸気圧1.7kPa(湿度約5%)程度からであるが、2.0kPa(湿度60%)のあたりから速度の急上昇が観測される。表面構造に大きな変化が起きたようである。NaFについてはこのような急上昇は起こらない。

表面状態を考える上で参考になるのが水の吸着のデータである。NaCl及びNaF粉末に対する水蒸気の吸着等温線のデータ(文献10)によると、298KにおいてNaClへの吸着は3段階で起こっており、それぞれ水の単分子的吸着、2次元的、及び3次元凝縮状態に対応するとされている。NaFでは3次元凝縮は観測されない。これらのことを参考に、イオンの移動機構について考えてみる。

Fig. 2に吸着水の構造モデルを示した。水蒸気圧が低いとき、(a)のように水分子は単分子的に吸着するのみで、イオンの周りに配位して表面上を移動させる能力がない。蒸気圧が上がって(b)のように2次元凝縮が起こると、2次元領域内では水和によりある程度自由になったNa及びClイオンは、より安定な場所に向かって移動を始める。2次元水の領域が大きくなり、互いにつながりあうとイオンは長距離を移動できるようになり、ステップの移動速度は上昇する。さらに蒸気圧を高くすると3次元凝縮が起こり、表面全体が溶け出すと考えられる。AFM測定においても、湿度が70%程度になると探針

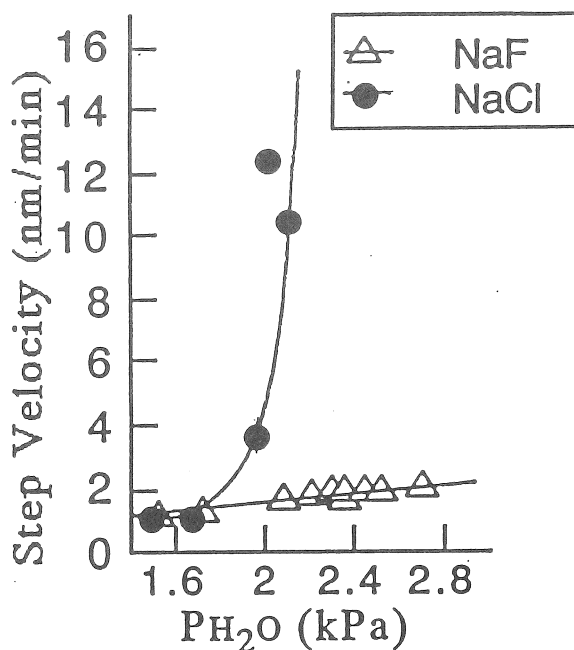


Fig. 1 Velocity of nearly straight monatomic steps on NaCl(100) and NaF(100) plotted against water vapor pressure at 299K.

が表面に凝着してしまい、測定できなくなる。

NaFについては水に対する溶解度が 0.987 mol/kg と、NaClの 6.14 mol/kg に比べて小さい。水との親和性が小さいために2次元領域がおおきくならず、ステップの移動速度が上がりにくいものと考えられる。

3. 2 AFM探針による小丘の形成

AFM探針をNaCl表面に固定しておき、毛管凝縮を利用して任意の場所に小丘を作れることを昨年報告した。これは、前節の3次元凝縮を人為的に行ったわけである。しかし、湿度を制御しない限り、放置すると丘は自然消滅してしまった。しかし、NaFについては結果が異なる。

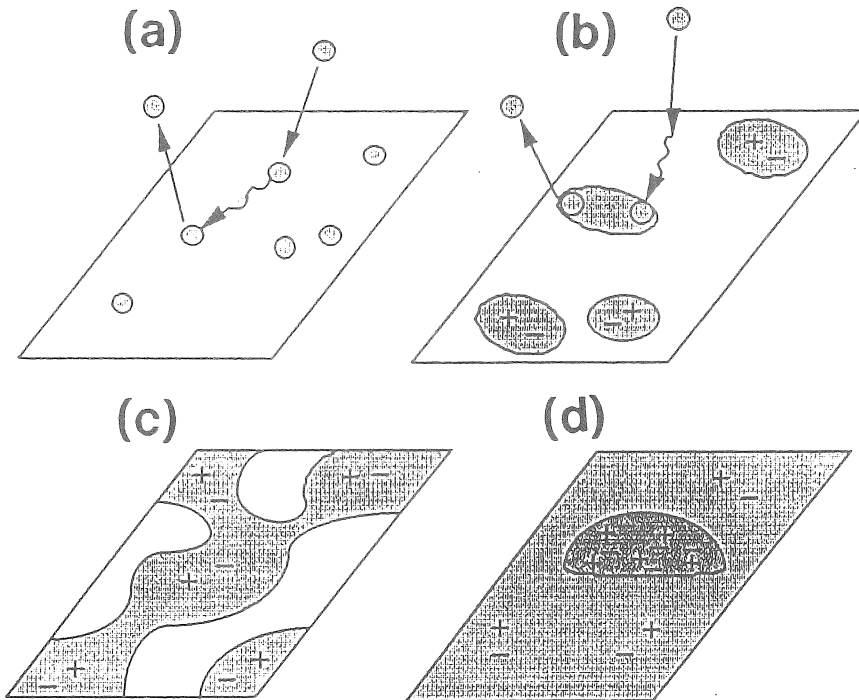


Fig.2 Model of adsorbed water on an alkali halide surface.

(a) At lower pressures, water vapor adsorbs molecularly. (b) At higher pressures, adsorbed water condenses 2-dimensionally. Within the 2-D patches, hydrated ions can move along the surface to find stabler positions. (c) When the 2-D patches are connected with each other, ions can travel longer distances. (d) At even higher pressures, 3-D condensation occurs.

Fig. 3に示したのはNaFの小丘を作った後、そのままAFM測定を続けたときの像である。NaClでは円形の丘ができ、もともと液滴から小丘ができたと推定されたが、NaFでは正方形のブロックができ、丘が単結晶として成長していることが推定できる。ただし、基板結晶の軸とは向きが異なっている。甚だしい特徴は、ブロックが消滅せず、自発的に成長を続けることである。0分においてブロックの高さは14nm、一辺は360nmであったのが、87分において高さは32nm、一辺は1290nmに育っている。どちらかといえば水平方向の成長が速いことになる。小さな■印で螺旋転位の位置を示してあるが、その周りにステップが渦を巻いて成長していくのが分かる。このことは、ブロックを作っているNaFが平坦部から運び上げられていることを示す。AFM観察を続けているので、探針が外部からイオンを運んでくることも考えられるが、測定を中断してもブロックの成長は起こる。

格子エネルギーを比べてみるとNaFでは909kJ/molと、NaClの771kJ

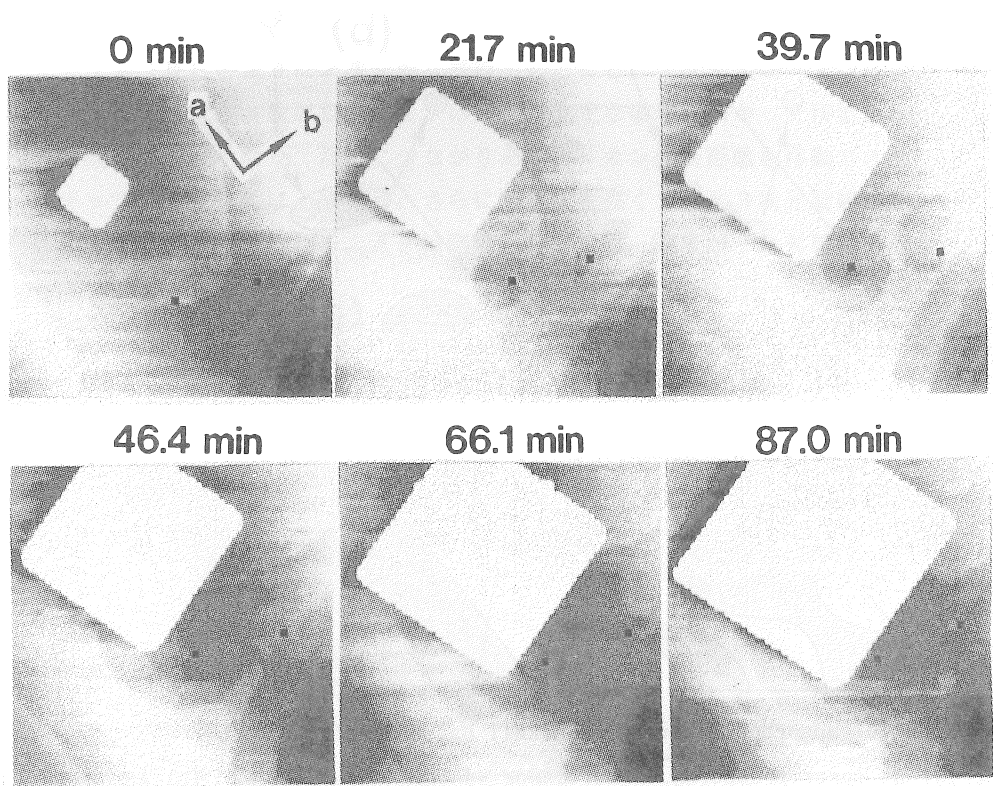


Fig. 3 Formation of a table on NaF(100) using capillary condensation of water between the surface and the AFM probe.

Square shape of the table indicates that it is a single crystal.

The table keeps on growing spontaneously. The spiral steps around screw

dislocations(■) indicates that the ions were collected from the terraces.

J/mol に比べて大きい。両者の違いは基本的にはこの因子で決まると思われる。しかし、 NaF の場合、イオンを運び上げる機構があるはずである。イオンを動かすものは吸着水以外に考えられないので、ブロックが成長を続けるということは、大気中の水が表面に凝縮し、イオンを溶かしてブロックの側面をはい上がり、再び蒸発するという、ポンプ作用を行っていると思われる。最初の凝縮が起こる場所はおそらくブロックと結晶面の接線だと考えられる。なぜなら、ここでは面と面が 90 度の凹入角を持って接しているので、毛管凝縮が起こり易いはずである。ブロック付近の螺旋転位で急速な溶解が見られるのもこの考えを支持している。凝縮した水はイオンを溶かしてブロックの側面及び上面に広がるが、平面上では平衡蒸気圧が低いので水が蒸発し、イオンを表面に残す。塩化カリウムの飽和水溶液にガラス棒を差し込んでおくと、長時間かけて次第に塩が棒に沿ってはい上がってくる。おそらく同じ機構が働いているのであろう。

3. 3 他の岩塩型結晶の表面構造

LiF については水に対する溶解度が $0.052 mol/kg$ と、かなり小さい。へき開面には多数のすべりステップが見られるが、それらの運動は観測されない。やはり溶解度の小さい MgO については、初年度に高温加熱時の表面構造の変化について報告した。今回は、大気中に放置した場合の変化について調べた。Fig. 4 (a) に示したように、へき開直後は表面に単原子層のステップが数多く走っているだけだが、大気中に数週間放置した後では、(b) のように表面に別の結晶が成長しているのが分かる。同様の実験を行ったKimら（文献11）によると、細長い結晶が $Mg(OH)_2$ 、細かい粒が $MgCO_3$ である。大気中の水分及び炭酸ガスを吸収してこれらの結晶が成長したものである。食塩が Mg イ

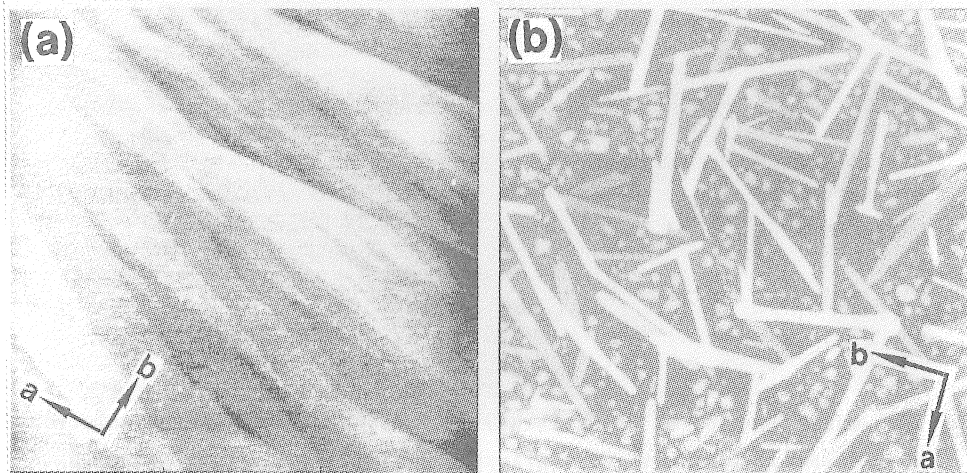


Fig. 4 AFM images of $MgO(001)$, (a) just after cleavage in air ($6 \mu m \times 6 \mu m$), and (b) after exposing to air for several weeks ($5 \mu m \times 5 \mu m$).

オンを含むと吸湿性が高くなることは昔から知られているが、それと同じ機構がここでも働いていると考えられる。

3. 4 溶液中の食塩結晶表面

3. 4. 1 水溶液中の測定

食塩の結晶を育成するのは水溶液中で行われることが多い。水とNaClとは相互作用が大きいので、溶解、成長の過程をとらえるのは容易でないが、Fig. 5の像は飽和食塩水中での成長をとらえた数少ない成功例である。(b)の矢印で示した凹入部ではステップの前進が妨げられ、数原子層が重なっている。大気中のNaCl表面で小穴の存在によりステップの前進が阻まれる例は昨年度報告したが(文献2)、今回の場合は状況が異なる。結晶軸方向を向いたステップではNaイオンとClイオンが交互に並び、全体として中性

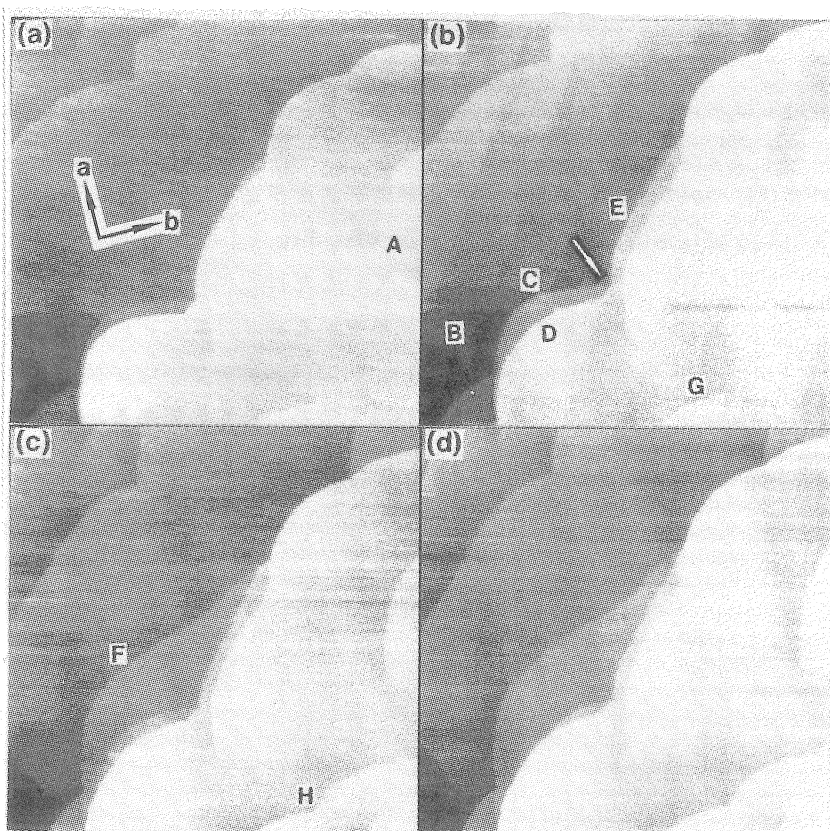


Fig. 5 AFM images($6\mu\text{m}\times 6\mu\text{m}$) of NaCl(100) in contact with saturated solution of NaCl in water. (a)44.9, (b)46.5, (c)47.6, and (d)48.7 min after making the contact. Step growth is slow at the intersection(indicated by an arrow in (b)) of the steps along the crystal axes.

になっているので安定で、極性の強いステップに比べて成長は遅い。さらに2本の中性ステップが直交したところでは凹入角ができる。表面エネルギー的には凸型になった方が安定なはずである。実際、(b)から(c)の変化に見られるように、ステップFはステップの直交点から解き放たれたとたんに急速に成長している。だが、ここでは液体中のイオンの濃度分布が問題になる。過飽和食塩水が表面に向けて流れるとき、最初に表面と接した部分から塩の析出が起こる。凹入部のいちばん奥に達したとき、溶液中の食塩濃度は最小になっている。したがって、一度成長が遅れた場所ではますます食塩濃度が下がり、さらに成長から取り残されるのである。結局、Fig. 6のように多くの凹みを作りながら成長が続くことになる。基本的には一層毎の成長であり、螺旋転位の存在は大きな意味を持たないようである。

3. 4. 2 非水溶媒中での溶解過程

溶解、成長のプロセスを遅くするもう一つの方法は、非水溶媒を用いる方法である。例えば、Fig. 7は食塩のメタノール溶液中でのNaCl(100)表面の溶解過程を追ったものである。成長のときと異なり、マクロステップが乱れた形をして後退していく。突き出した部分が溶解し易いことが分かるので、溶けたイオンを取り去る溶液中の流れが表面構造を決めていると思われる。

昨年度、エタノールの界面活性作用により{110}面が安定化されることを見出した

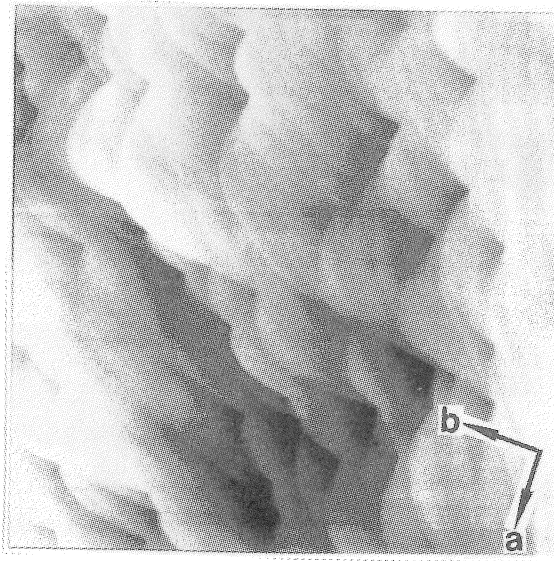


Fig. 6 AFM image($9\mu\text{m}\times 9\mu\text{m}$) of NaCl(100) surface 107 min. after making contact with supersaturated solution of NaCl. Dents are due to smaller salt concentration at negative curvature during growth.

ので(文献2)、このことを用いて実際に(110)面を切り出して実験した。研磨面もAFMで見るとたいへん荒れているが、長時間エタノールと接触させておくと、微小粒子の溶解により平坦化が起こることを確認できた。ただし、マクロステップは残る。

さらに極性の大きな(111)面を切り出してエタノールに溶解したところ、始めに三角形の深いエッチピットができた後、それらがつながって平坦化し、(554)面、(334)面など、基板面からわずかに傾いたファセットが成長することが見出された。やはりエタノール分子がこれらの微斜面の段差構造に吸着して安定化しているためと思われる。

3.5 硫酸塩結晶の表面構造

岩塩に比べてより複雑な構造を持つ硫酸塩結晶の表面構造についても継続して研究を行ってきた。これらは水に対する溶解度が低いので、平衡に近い状態での溶解、成長速度を調べることができる。Fig. 8に示したのは、 CaSO_4 の3つのへき開面について、結晶軸方向の安定な原子層ステップがどくらいの速度で後退するかを測定し、安定性を定量的に比較したものである。 CaSO_4 水溶液を用いているので溶解速度を遅くすることができる。飽和濃度は20mMであるから、どの面でもおおむねその濃度で後退速度がゼロに近くなる。

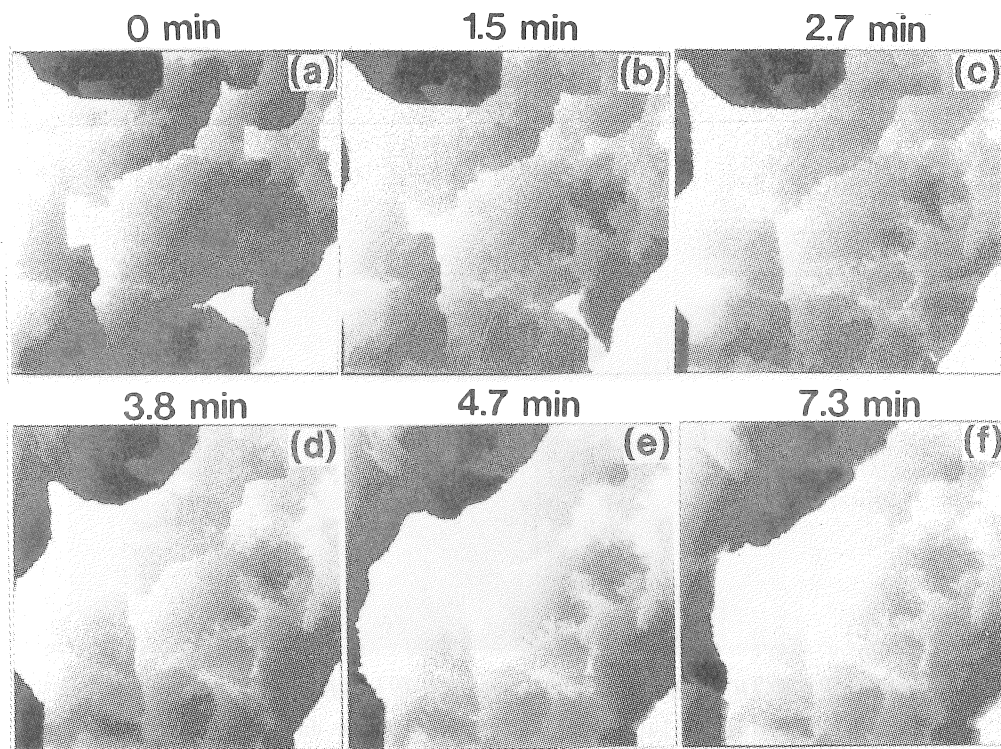


Fig. 7 AFM images(20 μm x20 μm) of NaCl(100) in contact with 0.15mM NaCl/methanol

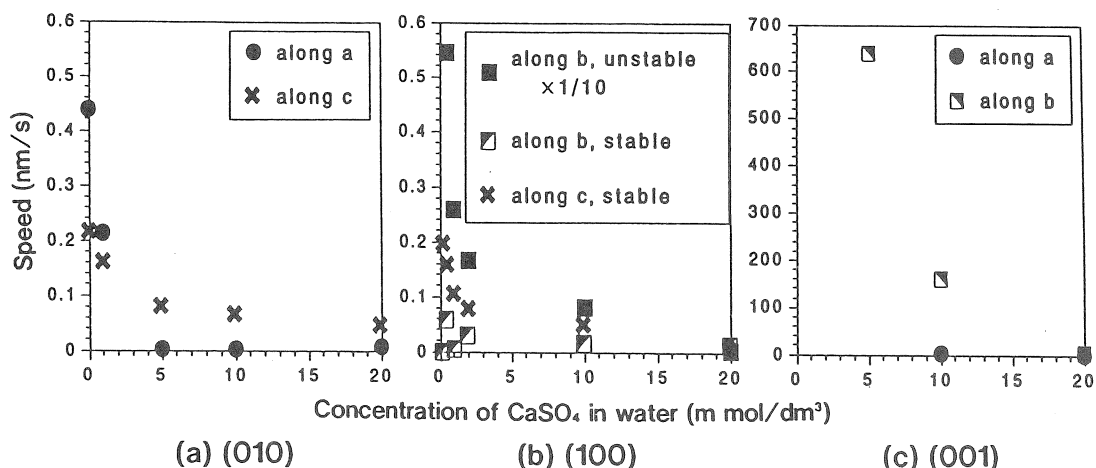


Fig. 8 Stability of the steps along the crystal axes on (a)(010), (b)(100), and (c)(001) surfaces of CaSO_4 measured by their retreating speeds under various concentrations of CaSO_4 .

面により、また方向により安定性の違いは10万倍も異なることが分かる。特に、(b)の(100)面には硫酸イオンの向きによる方向性があり、同じb軸方向のステップでも安定性に数10倍の差がある。このような方向性は、結晶基板の上に分子を配列させる場合に有効な役割を果たすものと考えられる。

4. 今後の課題

今回やり残してしまったことは、溶液成長における晶癖の制御である。3.4節で書いたように、(100)以外の面について非水溶媒中での安定性を調べたが、添加物による結晶形の制御については幅広く検討するには到らなかった。この点は結晶成長学の基礎でもあり、実用的価値もあるので、原子レベルでの検証は今後とも重要であろう。また、結晶表面における小丘の形成についても極微細パターン形成法の一つとして研究する価値がある。

塩の表面について3年間研究を行ってきたいろいろな発見があったが、よくよく考えてみると、分かったことは結局「あたりまえ」のことばかりのような気がする。しかし、マクロの現象を説明するのに考えられていた諸々の仮説をミクロのレベルで検証し、起こっていることの全体を統一的にながめられるようになった気がする。「原子レベル」の知識を共通の言葉として用いれば、モデル系と現実の系とはそれほど違わないのではないかと思う。本研究が塩の製造や流通にたずさわる方達にとって多少とも参考になれば幸いである。

なお、結晶表面構造に関する簡単な総説を「海水誌」(文献12)に書いたもので、併せてお読み頂きたい。

謝辞

3年間にわたり極めて基礎的な研究をサポートして下さったソルト・サイエンス財団関係者の皆様に深く感謝致します。また、院生の指導の下、研究の各部を受け持ってくれた中央大学応用化学科表面化学研究室の学生諸君にも心からの感謝を捧げます。

文献

- 1) 新藤、瀬尾 「食塩結晶表面の防湿に関する研究」 平成5年度助成研究報告集 I 理工学・生物学編 p.129-141.
- 2) 新藤、瀬尾、大橋 「食塩結晶表面の防湿に関する研究」 平成6年度助成研究報告集 I 理工学・生物学編 p.133-143.
- 3) A. Seo and H. Shindo, "Atomic Force Microscopic Study of Directional SrSO₄ (001) Surface and Its Etching Property" Applied Surface Science, 82/83, 475-480 (1994).
- 4) 新藤、日本化学会編 季刊化学総説 No.26 「表面のアトムプロセス」(学会出版センター 1995) 「10 アトムレベルで見たイオン結晶表面」 p.160-174.
- 5) 新藤、第37回海水技術研修会テキスト 「塩の結晶表面で何が起きているか? — 原子レベルで見ると —」 p.13-28.
- 6) H. Shindo, A. Seo, M. Itasaka, T. Odaki and K. Tanaka, "Stability of Surface Atomic Structures of Ionic Crystals Studied by AFM Observation of various Faces of CaSO₄ Crystal in Solutions", J. Vac. Sci. Technol. B14, 1365-1368 (1996).
- 7) H. Shindo, M. Ohashi, K. Baba and A. Seo, Surf. Sci., 357/358, 111-114(1996).
- 8) 新藤、材料技術研究協会編「実用表面改質技術総覧」第3編2章「走査型プローブ顕微鏡」(産業技術サービスセンター 1993) p.500-509.
- 9) 野副、宮本、新藤、有機エレクトロニクス協会編「STM/AFMの化学、バイオへの利用」(ぶんしん出版)印刷中
- 10) Barraclough and Hall, Surf. Sci., 46 (1974) 393.
- 11) Kim, et al., J. Vac. Sci. Technol. 12 (1994) 1631.
- 12) 新藤、日本海水学会誌、51巻1号(予定)。

Stability of Surface Atomic Structures of Rock Salt
Crystals Studied with Atomic Force Microscopy

Hitoshi Shindo, Morio Ohashi and Sei-ichi Kondo

Department of Applied Chemistry, Chuo University, Tokyo, Japan

1. Monatomic Step Movements Helped by Adsorbed Water[1]

The velocities of monatomic step movements on NaCl and NaF(100) surfaces were measured as the functions of vapor pressure of water(Fig.1). Step movements were observed for both crystals at $P(\text{H}_2\text{O}) \geq 1.7\text{kPa}$ (relative humidity of 52%) at 299K. A steep increase was observed with NaCl at about 2kPa(60%), while no such phenomenon was observed with NaF. By comparing the data with adsorption isotherms of water on powder samples[2], a model of adsorbed water was proposed (Fig.2). Islands of two-dimensional water enables the transport of ions at the surfaces.

2. Hillock Formation Using the AFM Probe

By placing the AFM probe at a position on the alkali halide crystals, salt hillocks are formed by capillary condensation. Unlike with NaCl, the hillocks formed on NaF were basically square shaped indicating that they are single crystal[Fig.3]. The block grew spontaneously once formed. A mechanism for the growth was proposed.

3. Surface Structures of Other Rock-salt-type Crystals

Cleaved LiF(100) face was stable and no step movements were observed. With MgO crystal, growth of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and MgCO_3 crystals were observed. The process is probably related to hygroscopicity of Mg containing NaCl.

4. Growth Process Observed in Saturated Solution of NaCl in Water

Step structures during the growth process was observed(Fig.5,6). Dents are formed at intersections of neutral steps, where the steps are stable.

References

- [1] Shindo, Ohashi, Baba and Seo, Surf. Sci., 357/358 (1996) 111.
- [2] Barraclough and Hall, Surf. Sci., 46 (1974) 393.